

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09003179 A**

(43) Date of publication of application: 07 . 01 . 97

(51) Int. Cl.

**C08G 63/80**

(21) Application number: 07156027

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(22) Date of filing: 22 . 06 . 95

(72) Inventor: **SAEGUSA SHINJI  
SATO KIMHIKO**

## (54) PRODUCTION OF POLYESTER

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a polyester having low formaldehyde and acetaldehyde contents, by subjecting a polyester of a specified intrinsic viscosity produced by melt polymerization to solid-phase polymerization in the absence of oxygen while allowing an inert gas containing hydrogen to flow therethrough.

**CONSTITUTION:** A polyester (e.g. polyethylene terephthalate) with an intrinsic viscosity of at least 0.4 is produced by the melt polymerization from raw materials comprising an acid component, such as

terephthalic, naphthalenedicarboxylic or adipic acid, and a glycol component, such as ethylene glycol or tetramethylene glycol. The obtained polyester is subjected to solid-phase polymerization in the absence of oxygen while allowing an inert gas (e.g. nitrogen) containing hydrogen to flow therethrough. A polyester having low formaldehyde and acetaldehyde contents is thus obtained. The obtained polyester is reduced in the quantities of formaldehyde and acetaldehyde reproduced during molding and therefore suitable for the production of, e.g. food containers.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-3179

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C08G 63/80

識別記号

NML

片内整理番号

FI

C08G 63/80

技術表示箇所

NML

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全4頁)

(21)出願番号

特願平7-158027

(22)出願日

平成7年(1995)6月22日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 三枝 伸明

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会

社松山事業所内

(72)発明者 佐藤 公彦

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会

社松山事業所内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57)【要約】

【目的】 ポリエチレンテレフタレート(PET)のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド含有量及び成形時の再生成されるホルムアルデヒド及び再生アセトアルデヒドを低減させること。

【構成】 溶液重合により得られたPETを酸素の不存在下、水素を含有する不活性気体下で固相重合を行うと、アルデヒドの含有量を抑制できる。

(2)

特開平9-3179

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融重合反応により得られた固有粘度0.4以上であるポリエステルを酸素の不存在下、水素の存在する不活性気体の流通下において固相重合するポリエステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルの製造方法に関する。さらに詳しくは得られるポリエステル中のホルムアルデヒド（以下FAと略記することがある）及びアセトアルデヒド（以下AAと略記することがある）を低下せしめ、しかも溶融成形時に再生される再生ホルムアルデヒド及び再生アセトアルデヒド量を抑制せしめたポリエステルの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術とその問題点】 近年、ポリエチレンテレフタレートを中心とするポリエステル製容器は、その優れた透明性、卓越した力学的物性、均衡のとれたガスバリア性及び優れた耐水性に若目され、醤油、ソース、食油、ジュース、ビール、炭酸飲料等の食品容器や洗剤、化粧品、医薬品等の容器に使用され、目覚ましい展開がなされている。しかし、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルは、ポリエステルの溶融重合時に副生するホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドをベレット中に包含している。そして、このベレットをビンやフィルム等の成形品に加工すると、更に成形加工時にホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドが再生される結果全含有量は相当量となる。成形品が容器の形状の場合にはホルムアルデヒドやアセトアルデヒドが容器材質中に封じ込まれる結果、これらのビンやフィルム容器に炭酸飲料、食用油、ジュース等の液体食品を充填すると、これら液体食品中にホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドが溶出し、味や匂いに影響を及ぼすという弊害が生じポリエステル容器の大きな欠点になっている。

【0003】 本発明者等はこのような欠点のないポリエステルを製造する方法について検討した結果、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒド含有量の少ないポリエステル樹脂を製造する方法並びに成形時に再生されるホルムアルデヒドやアセトアルデヒド量の少ない性能を備えたポリエステル樹脂を得ることが可能となり、本発明に到達したものである。

## 【0004】

【発明の構成】 すなわち、本発明は、溶融重合反応により得られた固有粘度〔35℃のフェノール/テトラクロロエタン（重量比60/40）で測定したもの〕0.4以上であるポリエステルを酸素の不存在下、水素の存在する不活性気体の流通下にて固相重合することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

## 【0005】 本発明を説明する。

【0006】 本発明でいう主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルとは、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等のごとき芳香族ジカルボン酸；ヘキサヒドロテレフタル酸等のごとき脂環族ジカルボン酸；アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸等のごとき脂肪族ジカルボン酸等で示されるジカルボン酸成分とエチレングリコール成分とから得られるポリエステルであり、特にポリエチレンテレフタレートを主たる対象とする。またこのポリエステルはグリコール成分としてエチレングリコール以外のグリコールを全グリコール成分の20モル%未満共重合したものであってもよい。この共重合してもよいグリコールとしては、たとえばトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメチロール、2, 2-ビス(4'- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4'- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等があげられる。またヒドロキシエトキシ安息香酸、ヒドロキシカブロン酸等のオキシ酸成分を共重合せしめたものでもよく、またポリマーが実質上線状である限りにおいてはペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメリット酸、トリメシン酸等のごとき3官能以上の多官能化合物および/またはC-ベンゾイル安息香酸のごとき単官能化合物を共重合せしめたものでもよい。

【0007】 本発明において出発原料として用いられる固有粘度0.4以上のポリエステル（プレポリマー）は、通常の溶融重合法によって得られる。たとえば、ポリエチレンテレフタレートは、通常ジメチルテレフタレート等の低級アルキルエステルまたはテレフタル酸とエチレングリコールとをエステル交換またはエステル化せしめ、しかる後、減圧下に重縮合せしめる方法で製造される。エステル化および重縮合反応は必要ならば触媒の存在下で行い得る。このような触媒としてはカルシウム、マグネシウム、マンガン、チタン、アンチモン、ゲルマニウム、錫、その他の金属の化合物等の一般的にエステル交換、エステル化および重縮合の触媒として使用されるものを使用することができる。

【0008】 また、最終用途に応じて着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、抗菌剤、滑剤、核剤、離型剤等を重合時または重合後に添加することができる。

【0009】 本発明では溶融重合によって得られたポリエステル（プレポリマー）を、次の特定の条件下において、固相重合せしめて、最終目的たるポリエステルとするものである。

【0010】 この固相重合は、酸素の不存在、水素の存

(3)

特開平9-3179

在する不活性気体の雰囲気で行う。酸素の不存在下とは、実質的に酸素が存在しないことを意味し、実際には酸素量は全気体中0.1mol%以下を不存在下とする。酸素が0.1mol%を超えると、AA、FAおよび再生FA、再生AAは低減せず好ましくない。

【0011】また、固相重合に際して用いる不活性気体中に占める水素量は全気体中0.1mol%以上、96mol%以下、好ましくは0.1mol%以上、70mol%以下である。水素量が0.1mol%未満であるとAA、FA、及び再生FA、再生AAは減少せず、96mol%を超えると爆発の危険が有り好ましくない。

【0012】他の不活性気体については、窒素、アルゴン、ネオン等が挙げられ、中でも窒素が好ましい。

【0013】全気体の使用量は、常圧固相重合では、ポリマー1kgに対し、0.1~1.0Nm<sup>3</sup>/hrが好ましく、また真空下での固相重合では真空度を保ち得る量ならば支障はなく、目的とするポリマーの固有粘度により不活性気体流量を調節することができる。

【0014】固相重合温度は180℃~250℃の温度範囲で行う。180℃より低い温度で固相重合しようとするれば、ポリエステル中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの脱離が悪く、250℃を超えるとポリマー同士が融着し好ましくない。

【0015】固相重合時間は、不活性気体の流量、固相重合温度、プレポリマー性質によっても異なるが、通常5~40時間程度である。かくして固有粘度0.6~1.3程度のポリエステルが製造される。また、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの含有量が各々0.1ppm以下、3ppm以下で、溶融成形時に再生されるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド量が、各々1ppm以下、10ppm以下であるポリエステルを容易に得

ることができる。

【0016】

【実施例】以下、実施例により、本発明を補説する。なお、実施例中「部」は、重量部を意味する。また、実施例中で用いた特性の測定法を以下に示す。

(1) 固有粘度(IV)

フェノール/テトラクロロエタン(60/40重量比)混合溶媒を用い、35℃で測定した溶液粘度から算出した。

(2) ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの測定

液体N<sub>2</sub>中で試料を粉碎し容器に入れ、水を加え、150℃のオイルバス中で2時間抽出処理を行った。抽出液ののち高感度ガスクロマトグラフで定量し、ppmで示した。

【0017】【実施例及び比較例】テレフタル酸3600部とエチレングリコール2100部を常温スラリー化し、攪拌機付オートクレーブに仕込み、3kg/cm<sup>2</sup>の加圧下、270℃にて反応させた。留水出量が600部となった時点で放圧し、更に常圧にて270℃で反応させた。更に留出水量が740部以上となった時点で二酸化ゲルマニウム(1重量%のエチレングリコールスラリーとして)68部及びトリメチルホスフェートを3部添加し、固有粘度0.51のポリエチレンテレフタレートを得た。次に220℃で15時間不活性気体(組成、混合比は表1に示す)気流下で固相重合してポリエチレンテレフタレートを得た。このポリエチレンテレフタレートのペレット及び溶融成形したボトルのホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド量を表1に示す。

【0018】

【表1】

	プレポリマー IV	固相重合条件及び品質						成形品	
		不活性気体 単位mol%			IV	ペレットFA (ppm)	ペレットAA (ppm)	FA (ppm)	AA (ppm)
		N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>					
実施例1	0.51	99.9	0.1	<0.1	0.75	<0.001	0.9	3.2	9.4
2	"	99.0	1.0	"	"	"	0.7	2.4	7.2
3	"	50	50	"	"	"	0.4	2.0	5.8
4	"	80	70	"	0.74	"	0.3	1.6	3.1
比較例1	0.51	100	<0.1	<0.1	0.75	<0.001	1.5	5.5	12.0
2	"	99	"	1	0.73	0.2	9.4	17.0	45.0
3	"	98	1	1	0.73	0.1	8.0	14.0	32.0

注) FA:ホルムアルデヒド

AA:アセトアルデヒド

【0019】表1から明かなように本発明の固相重合を経たポリエチレンテレフタレートはホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの含有量が低い。

【0020】

【発明の効果】溶融重合を経たポリエチレンテレフタレートを固相重合する際に、酸素が実質的に不存在であり、しかも水素を含む不活性気体の流通下におくと、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの量の少ないペレッ

(4)

特開平9-3179

トが得られる。得られたポリマーは成形時に再生されるホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの量も少ない。